

氏 名	なかじま はじめ 中嶋 元
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 548 号
学 位 授 与 の 日 付	平成 22 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学 位 論 文 題 目	Nano-order control of crystal morphology of polylactides in specific environments (異なる環境下におけるポリ乳酸結晶のナノ構造制御)
審 査 委 員	(主査)教授 木村良晴 教授 小原仁実 教授 山根秀樹 准教授 青木隆史

論文内容の要旨

バイオベースポリマーの一種として知られるポリ乳酸 (PLA) は、生体適合性材料、生分解性プラスチック材料として実用化されてきた。現在では、より広範な用途展開に向けて、高性能化と加工性の向上を目的とした研究が進められている。PLA を成形するには高度な結晶構造制御が不可欠である。特にナノオーダーで結晶構造を制御することが可能になれば、より一層の高性能化、さらには新たな機能付与をすることも可能となる。本研究では、異なる環境下における PLA の結晶化挙動をナノレベルで総合的に考察し、その構造制御を検討した。本論文は、研究の位置づけを述べた序章と次の 4 章よりなる。

第 1 章 新規結晶核剤を用いたポリ・L-乳酸の透明耐熱成形体の開発

異なる構造を有する 9 種類のトリメシン酸アミド誘導体 (BTA-X) を合成し、ポリ-L-乳酸 (PLLA) に対して 1 wt% 量を添加して結晶核剤としての性能を評価した。検討したすべての核剤で結晶化促進効果が確認されたが、シクロヘキシリル基を有する核剤 (BTA-cHe) を添加すると結晶化速度が最も向上した。また、n-ヘキシリル基を有する核剤 (BTA-nHe) を添加すると結晶化速度の向上だけでなく、透明性を保った成形体が形成されることを見出した。この二つの核剤添加サンプルに対して偏光顕微鏡観察、X 線回析、透過型電子顕微鏡及びアブラミプロットによる解析を行った。その結果、BTA-cHe では PLLA の一次元的な結晶成長が進行して短時間で大きな球晶形成が促されること、反対に BTA-nHe では多元的な結晶成長が進み微細な球晶形成が促進されることを確認した。これらの現象は核剤のナノレベルの凝集状態の違いに起因することが透過型電子顕微鏡観察により明らかとなった。これらの検討から、PLLA の溶融成形時における結晶化速度の制御、及び形成される結晶サイズの微小化により、高耐熱性の PLLA 透明成形体が得られることが示された。

第 2 章 PLLA とジフェニルエーテルのクリスタルソルベートの形成

PLLA とジフェニルエーテル (DE) 混合系における PLLA の結晶化挙動について研究した。DE は PLLA の溶液重縮合に用いられ、高温時の良溶媒として機能し、重合後室温に冷却すると、高分子量の PLLA が DE を含有した固体粒子として回収されている。この粒子の形成は、

PLLA の結晶化と相分離の複合作用によって生じたものである。粒子は直径 $100 \mu\text{m}$ の巨大な 1 つの球晶であることが偏光顕微鏡により明らかとなった。さらに X 線回析から、粒子内では PLLA がラメラ結晶を形成していることが明らかとなった。ラメラ間距離は DE 含有量とともに増大することから、DE はラメラの非晶部分に凝集していると考えられる。これらの結果は PLLA が DE とクリスタルソルベートを形成していることを裏付けるものである。

第 3 章 PLLA/PDLA/ジフェニルエーテル混合系におけるクリスタルソルベートの形成

PLLA 及びその光学異性体であるポリ-D-乳酸 (PDLA) を DE に混合した 3 成分系において、PLLA と PDLA の結晶化挙動を検討した。3 成分を高温で混合後、冷却するとクリスタルソルベートが形成された。このクリスタルソルベート中には PLLA、PDLA の単独結晶 (hc) とともに、ステレオコンプレックス結晶 (sc) の存在が確認された。DE 含有率が増加するとともに hc の割合は減少し、最終的には sc のみが確認された。DE 含有率の低い系では、hc に由来するラメラ構造が確認されるが、DE 含有率の増加に伴い減少した。この変化を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した結果、DE 含有率の低い場合は hc 結晶に由来する層状の形態が存在するのに対して、DE 含有率が増大するとともに系の形態が変化し、最終的には sc に由来する直径 20 nm の球状粒子のみとなることが見出された。

第 4 章 シリコン表面に固定化した PLA 鎖の結晶化挙動

高分子の固体表面への固定化は、分子構造の制御、マテリアル表面の高機能化に有効である。固定化の方法には、固体表面の官能基を開始剤とする重合によるポリマーブラシ法、もしくは Langmuir-Brodgett 法に代表される直接分子堆積法が知られている。しかし、これらの方法で PLA を均一に固定化することは難しい。ここでは末端にアルコキシシリル基を導入した PDLA (Si-PDLA) を合成し、シリコン表面上に Si-O-Si 結合を介して直接固定化した。AFM 及び FT-IR により、固定化された PDLA 鎖が溶媒揮発時に結晶化して 20 nm の結晶子を形成していること、それらは凝集することなく均一に分散していることを見出した。さらに固定化した PDLA に対して溶液浸漬法により、フリーの PLLA もしくは PDLA を堆積させると、それぞれ sc 及び hc 結晶が形成される。これらはいずれも単結晶状態を呈して高密度で密集し、条件の最適化によって積層構造をとることが明らかとなった。これらの結果から、固定化することによって PLA の結晶構造をナノレベルで制御することが可能となった。

論文審査の結果の要旨

申請者は、平成 14 年 3 月に本学大学院博士前期課程を修了後、社会人として活躍していたが、平成 19 年に本学大学院博士課程に進学し、本研究を遂行した。申請者は、高性能ポリ乳酸の成形に不可欠な結晶制御の問題に新たな視点から取り組み、ポリ乳酸のナノオーダーの結晶が形成される系を作り出しながら、分子レベルにおける結晶化過程を詳細に検討した。特に、結晶核剤の作用やクリスタルソルベートの形成など特異な環境下における結晶化挙動をナノレベルで総合的に考察したことは評価できる。実際に、成果を示す写真が論文誌の表紙に採用されたことからも高い評価を受けたことを示している。また、末端にアルコキシシリル基を導入した PDLA を合成し、シリコン基板上に直接固定化し、基板表面上でポリ乳酸の単独結晶とステレオコンプレックス結晶を形成させてその形態観察を行なった。この手法のみならず、見出された現象も興味深く高く

評価される。

本博士論文の内容は申請者を筆頭著者とする次の論文に掲載（3 報、印刷中を含）もしくは投稿（1 報）されている。このうち、1) と 2) の内容が表紙に採用された。

公表論文

- 1) H. Nakajima, I. Wataoka, H. Ohara, Y. Kimura: Formation of crystallosolvates from mixtures of poly(L-lactide) and diphenyl ether. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 440–446.
- 2) H. Nakajima, I. Wataoka, H. Ohara, Y. Kimura: Formation of crystallosolvates comprising nano-crystals of stereocomplex in a ternary mixture of poly(L-lactide)/poly(D-lactide)/diphenyl ether. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1915–1922.
- 3) H. Nakajima, M. Takahashi, Y. Kimura: Induced crystallization of poly-L-lactide (PLLA) in the presence of 1,3,5-benzenetricarboxylamide derivatives as crystal nucleators: For preparation of haze-free crystalline PLLA materials. *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, in print.
- 4) H. Nakajima, T. Fujiwara, Y. Kimura: Molecular organization and crystallization behavior on a flat surface immobilized with polylactides; Formation of single crystal arrays of homo-chiral and stereocomplex polylactides. *Macromolecules*, submitted.